

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-46423

(P2001-46423A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

A 6 1 F 13/472

A 6 1 F 13/18

3 8 0 B 3 B 0 2 9

13/15

5/44

H 4 C 0 0 3

13/49

B 0 1 J 20/18

B 4 C 0 9 8

5/44

20/26

D 4 G 0 6 6

B 0 1 J 20/18

20/28

A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-223761

(71) 出願人 000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(22) 出願日

平成11年8月6日 (1999.8.6)

(72) 発明者 井下 喜好

神奈川県横浜市港北区新羽町1050 株式会

社資生堂第一リサーチセンター内

(72) 発明者 藤岡 智愛

神奈川県横浜市港北区新羽町1050 株式会

社資生堂第一リサーチセンター内

(74) 代理人 10006/644

弁理士 竹内 裕

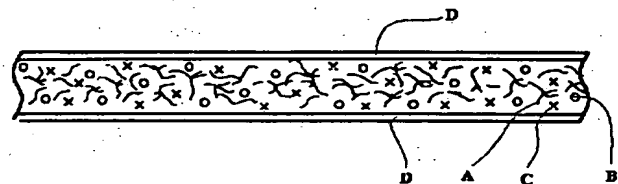
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 体液吸収物品

(57) 【要約】

【課題】 経血等の体液の臭気を消臭することが出来、且視覚性を良好にして物品の表面側に消臭機能を配置可能とする吸収性物品を提供することを課題とする。

【解決手段】 シリカとアルミナの比率が30以上の疎水性ゼオライトを消臭剤として配合したことを特徴とし、疎水性ゼオライトのシリカとアルミナの比率は、好ましくは100以上であり、更に好ましくは、1000から2000であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】シリカとアルミナの比率が30以上の疎水性ゼオライトを消臭剤として配合したことを特徴とする体液吸収物品。

【請求項2】疎水性ゼオライトのシリカとアルミナの比率が、100以上であることを特徴とする請求項1記載の体液吸収物品。

【請求項3】疎水性ゼオライトのシリカとアルミナの比率が、1000から2000であることを特徴とする請求項1記載の体液吸収物品。

【請求項4】疎水性ゼオライトが、破碎パルプに配合され薄いシート形態に形成されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の体液吸収物品。

【請求項5】疎水性ゼオライトが、吸収紙若しくは親水性不織布からなる2枚の画成シートの上に配された破碎パルプに配合され、圧縮され薄いシート形態に形成されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の体液吸収物品。

【請求項6】疎水性ゼオライトが、バインダーと共に破碎パルプに配合され、バインダーの接合力で破碎パルプに結合されてシート形態に形成されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の体液吸収物品。

【請求項7】吸収性ポリマーを更に配合したことを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の体液吸収物品。

【請求項8】吸収紙若しくは親水性不織布からなる3枚の画成シートを間隔を存して配置し、第1と第2の画成シートの上に破碎パルプと疎水性ゼオライトを配置し、第2と第3の画成シートの上に吸収性ポリマーを配置し、圧縮して薄いシート形態に形成したことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の体液吸収物品。

【請求項9】吸収紙若しくは親水性不織布からなる3枚の画成シートを間隔を存して配置し、第1と第2の画成シートの上に疎水性ゼオライトと吸収性ポリマーを配置し、第2と第3の画成シートの上に破碎パルプを配置し、圧縮して薄いシート形態に形成したことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の体液吸収物品。

【請求項10】シート形態に形成した疎水性ゼオライトを、表面シートの内面に隣接して配置したことを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の体液吸収物品。

【請求項11】破碎パルプと吸収性ポリマーからなる吸収シートの上に、吸収パッドを中高状に配置し、該吸収パッドの外面をシート形態に形成した疎水性ゼオライトで被覆したことを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の体液吸収物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】この発明は、生理用品、失禁シート、おりものシート等の体液を吸収するための体液吸収物品、特に経血等の体液等から臭気を消臭する体液吸収

物品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、破碎パルプ等からなる吸収体に活性炭、銅クロロフィリンナトリウム、ゼオライト等の消臭剤を配合して、体液の臭気を吸収、消臭するようにした体液吸収物品は公知であり、例えば特開昭49-23493号公報、特開平5-161671号公報等に表示されている。しかしながら、活性炭は、消臭効果は高いが黒色であり視覚性が悪い、物品の表面側に配置し難いと共に、製造工程において粉末の飛散防止対策が必要である等の問題を有している。銅クロロフィリンナトリウム、ゼオライトは、液相において充分な消臭効果を得ることが出来なかった。特に一般に吸着剤として広く用いられているゼオライトは、シリカとアルミナの比率が15以下であり、液状物である経血等の体液の消臭剤としては、實際上消臭効果を期待することが出来なかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、経血等の体液の臭気を消臭することが出来、且視覚性を良好にして物品の表面側に消臭機能を配置可能とする体液吸収物品を提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためにこの発明が採った手段は、シリカとアルミナの比率が30以上の疎水性ゼオライトを消臭剤として配合したことを特徴とし、シリカとアルミナの比率は、100以上であることが好ましく、最も好ましくはシリカとアルミナの比率が、1000から2000である。

【0005】疎水性ゼオライトが、破碎パルプに配合され薄いシート形態に形成されていることを特徴とし、好ましくは疎水性ゼオライトが、吸収紙若しくは親水性不織布からなる2枚の画成シートの上に配された破碎パルプに配合され、圧縮され薄いシート形態に形成されていることを特徴とする。

【0006】疎水性ゼオライトが、バインダーと共に破碎パルプに配合され、バインダーの接合力で破碎パルプに結合されてシート形態に形成されていることを特徴とする。

【0007】吸収性ポリマーを更に配合したことを特徴とする。

【0008】吸収紙若しくは親水性不織布からなる3枚の画成シートを間隔を存して配置し、第1と第2の画成シートの上に破碎パルプと疎水性ゼオライトを配置し、第2と第3の画成シートの上に吸収性ポリマーを配置し、圧縮して薄いシート形態に形成したことを特徴とする。

【0009】吸収紙若しくは親水性不織布からなる3枚の画成シートを間隔を存して配置し、第1と第2の画成シートの上に疎水性ゼオライトと吸収性ポリマーを配置

し、第2と第3の画成シート間に破碎バルブを配置し、圧縮して薄いシート形態に形成したことを特徴とする。

【0010】シート形態に形成した疎水性ゼオライトを、表面シートの内面に隣接して配置したことを特徴とする。

【0011】破碎バルブと吸収性ポリマーからなる吸収シートの上面に、吸収パッドを中高状に配置し、該吸収パッドの外面をシート形態に形成した疎水性ゼオライトで被覆したことを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】この発明の好ましい実施の形態を、以下に詳細に説明する。この発明は、経血、尿等の液状物である体液を吸収する体液吸収物品において、体液の臭気を消臭可能としたものであり、シリカとアルミナの比率が少なくとも30以上の疎水性ゼオライトを吸収体に配合したことを特徴とする。ゼオライトは、 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の組成を有し、 SiO_4 四面体を母体とし、アルミン酸基を交換基とするものであるが、シリカ/アルミナ比が15以下のゼオライトは、水の吸着量が大きく、20以上で水の吸着量は低下し、80以上ではほとんど吸着しないことが報告されている。シリカ/アルミナ比が30より小さいゼオライトは、経血等の体液に適用した場合、実際には経血中の水分を吸着し臭気の吸着効果が不十分となることが判明した。そこで、本発明者らは種々研究の結果、シリカ/アルミナ比が30以上の強い親水性を示す疎水性ゼオライトが、経血等の体液の消臭剤としてきわめて優れていることを見出した。特に、シリカ/アルミナ比が100以上の疎水性ゼオライト、最も好ましくは1000から2000程度の疎水性ゼオライトが、体液特に経血の臭気を消臭する点において優れていることが分かった。配合するゼオライトの粒子径は、 $3\mu\text{m}$ 以上が好ましく、配合量は製品1個当たり0.01~1.0g程度が望ましい。

【0013】疎水性ゼオライトは、破碎バルブに必要な応じて吸収性ポリマーと共に配合して吸収体に形成してもよいが、好ましくはゼオライトを吸収性ポリマーと共に、破碎バルブに配合して所望の厚みにし、体液の通過を許容する画成シートで上下を被覆し、圧力をかけて薄いシート形態の消臭シートに形成するのが好ましい。画成シートは、例えば吸収紙若しくは親水性不織布等からなる。しかしながら、疎水性ゼオライトをアクリル系、エチレン酢酸ビニル系又はポリビニルアルコール系のバインダーと共に破碎バルブに配合し、バインダーの接着力で疎水性ゼオライトを破碎バルブに接合してシート形態の消臭シートに形成しても良い。得られた消臭シートは、白色を呈し視覚性が良く、従来の活性炭を配合したもののように表面に黒色が見れることによる視覚的な嫌悪感を与えるおそれがない。消臭シートは、ゼオライトと共に吸収性ポリマーが配合された破碎バルブからなる

ため、消臭効果と共に、体液の吸収効果に優れている。従って、通液性の表面シートと非通液性の裏面シートで単に包み込む構造とすることにより、薄いおりものシートとして提供することが可能となる。しかしながら、吸収性ポリマーを必要に応じて混入した破碎バルブからなる吸収体を覆って消臭シートを配置し、通液性の表面シートと非通液性の裏面シートで包み込む構造とすることにより、生理用ナプキン或は失禁シートの形態に形成することができる。

【0014】消臭シートの好ましい形態が、図1~3に示される。図1は、破碎バルブ(A)に吸収性ポリマー(B)と疎水性ゼオライト(C)を配合し、上下を吸収紙、親水性不織布等からなる画成シート(D)で被覆し、加圧して薄いシートに形成したものであり、図2は3枚の画成シート(D1~3)を所要の間隔をおいて配置し、第1の画成シート(D1)と第2の画成シート(D2)との間に疎水性ゼオライト(C)を配合した破碎バルブ(A)を配置し、第2の画成シート(D2)と第3の画成シート(D3)との間に吸収性ポリマー(B)を配置し、加圧して薄いシートに形成したものである。又、図3は、3枚の画成シート(D1~3)を図2と同様に間隔をおいて配置し、第1の画成シート(D1)と第2の画成シート(D2)との間に吸収性ポリマー(B)と疎水性ゼオライト(C)を混合して配置し、第2と第3の画成シート(D2, D3)の間に破碎バルブ(A)を配置し、加圧して薄いシートに形成したものである。

【0015】

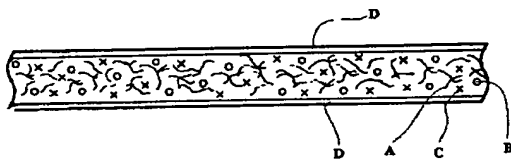
【実施例】以下に図面を参照しつつ、この発明を生理用ナプキンに適用した実施例を説明する。図4~6において(1)は、生理用ナプキンであって、使用後のナプキンを廃棄のために収納する包装紙を兼ねた包装シート(2)に個別に包装されて使用者に提供される。個別の包装シート(2)は、防水性の薄いフィルムからなり、包装シート(2)の内部に生理用ナプキン(1)を収納した後、シート(2)の端部に定着された着脱自在な止着テープ(3)で止着する。生理用ナプキン(1)は、破碎バルブと吸収性ポリマーからなる高吸収シート(4)の上部中央に不織布からなる吸収パッド(5)を中高状に配置した構造の吸収手段を有し、この吸収手段(4)(5)を通液性の表面シート(6)と非通液性の裏面シート(7)で上下から包み込んだ構造を有する。生理用ナプキン(1)の長手方向略中央部には、表面シートと裏面シートを積層した部分からなるウィング(8)が側方に張り出して形成されている。表面シート(6)と裏面シート(7)の積層部分は、基部において折り返され、該折返部(9)にゴム紐の如き弾性手段(8)が張設され、折返部(9)を上方に起ち上げるようにしている。

【0016】吸収パッド(5)の外方には、この発明にかかる消臭シート(10)が巻き付けられる状態で被覆され

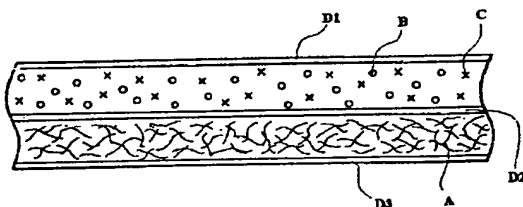
る。消臭シート(10)は、破碎パルプにゼオライトと吸収性ポリマーとを配合し、上下を吸収紙で被覆し圧縮して薄いシート形態に形成したものであり、長尺の連続物として製造され所望の長さに切断して使用される。破碎パルプ、ゼオライト及び吸収性ポリマーは、1平方メートル当たりパルプ70g、ゼオライト25g、吸収性ポリマー80gを配合して圧縮し、厚さ0.3~0.6ミリの厚さを有するシートに成形した。得られた消臭シート(10)は、白色の外観を呈し、生理用ナプキンに組み込んだ場合、従来の活性炭を配合したもののような黒色の外観を示さず、良好な視覚性を呈する。消臭シート(10)は、吸収パッド(5)を被覆し得る面積に切断して吸収パッド(5)の外面に被覆させ、高吸収シート(4)の上部に吸収パッド(5)と共に配置した。得られた生理用ナプキン(1)は、白色の外観を有し使用者に良好な視覚性をもたらすことが出来た。消臭シートによる経血の臭気は、きわめて良好に消臭することが出来、使用者に臭気による不快感を与えることがなかった。

【0017】消臭シート(10)は、吸収パッド(5)の外面に被覆させるのみならず、吸収体の上面に平らに配置しても良いことは勿論であり、消臭パッドの配置については特に限定されるものではない。消臭シート(10)は、前記したように白色を呈し使用者に視覚的な不快感を与えるおそれがないため、表面シート(6)の直下に配置して、生理用ナプキン(1)の表面に臭気が残存しないようにすることが出来る利点がある。表面シート(6)及び裏面シート(7)は、従来この種の製品に用いられている全ての材質のものを使用することが出来ることは勿論であり、何ら限定されるものではない。

【図1】



【図3】



【0018】

【発明の効果】この発明によれば、経血等の体液を吸収する体液吸収物品において、体液の臭気を効果的に消臭することが出来ると共に、白色の外観を呈するために、視覚上使用者に不快感を与えるおそれもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明にかかる消臭シートの一例を模式的に示す断面図

【図2】消臭シートの他の例を示す断面図

【図3】消臭シートの更に他の例を示す断面図

【図4】この発明を適用した生理用ナプキンの平面図

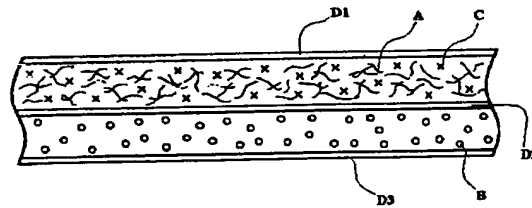
【図5】同断面図

【図6】吸収パッドに消臭シートを被覆した断面図

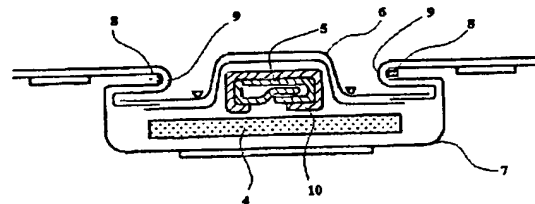
【符号の説明】

- (A) 破碎パルプ
- (B) 吸収性ポリマー
- (C) 疎水性ゼオライト
- (D) 画成シート
- (1) 生理用ナプキン
- (2) 包装シート
- (3) 止着テープ
- (4) 高吸収シート
- (5) 吸収パッド
- (6) 表面シート
- (7) 裏面シート
- (8) 弾性手段
- (9) 折返部
- (10) 消臭シート

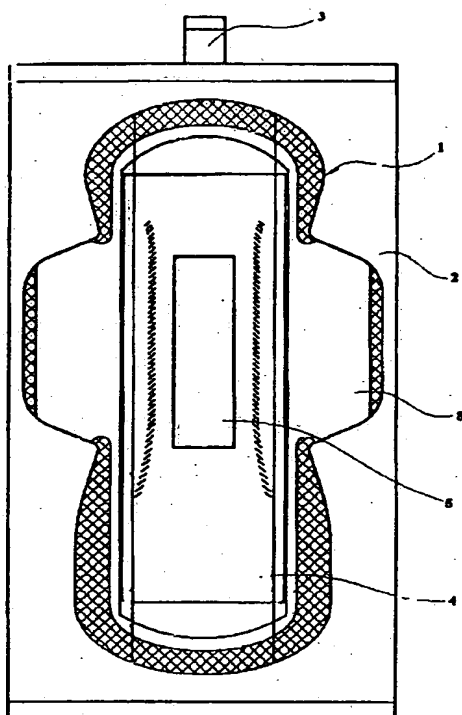
【図2】



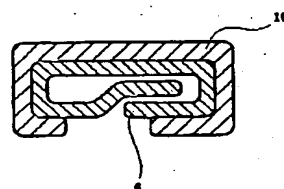
【図5】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

B 0 1 J 20/26
20/28

A 4 1 B 13/02

N

(72)発明者 岩田 理佐

神奈川県横浜市港北区新羽町1050 株式会
社資生堂第一リサーチセンター内

(72)発明者 大澤 哲之

神奈川県横浜市港北区新羽町1050 株式会
社資生堂第一リサーチセンター内

Fターム(参考) 3B029 BA04 BA05 BA12 BA18 BD22

4C003 AA26 HA01

4C098 AA09 CC03 CC37 CC39 CD10

CE05 CE06 DD10 DD14 DD16

DD19 DD30

4G066 AA61B AC02B AC02C AC15B

AC16B AC17B BA03 BA05

CA02 CA43 DA11 EA05 FA20

FA28 FA37

This Page Blank (uspto)

Patent Abstracts of Japan

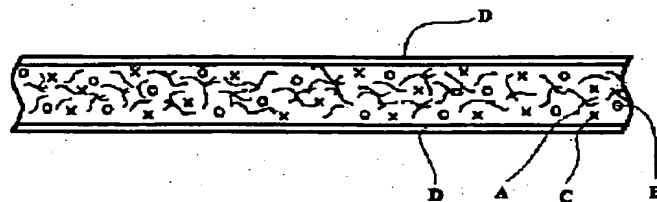
PUBLICATION NUMBER : 2001046423
 PUBLICATION DATE : 20-02-01
 APPLICATION DATE : 06-08-99
 APPLICATION NUMBER : 11223761

APPLICANT : SHISEIDO CO LTD;

INVENTOR : OSAWA TETSUYUKI;

INT.CL. : A61F 13/472 A61F 13/15 A61F 13/49
 A61F 5/44 B01J 20/18 B01J 20/26
 B01J 20/28

TITLE : HUMOR ABSORBING ARTICLE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To deodorize odor of the humor such as menstrual blood and provide good visibility by mixing hydrophobic zeolite with ratio of silica to alumina higher than a specific value as a deodorant into a humor absorbing article for absorbing the humor, such as a sanitary item, an incontinence sheet, leukorrhea sheet.

SOLUTION: In a humor absorbing article in which a crash pulp A is mixed with an absorbing polymer B and hydrophobic zeolite C, and the upper and lower parts are coated with a partitioning sheet D and are pressurized into a thin sheet, for deodorizing odor humor, the hydrophobic zeolite C with ratio of silica to alumina higher than at least 30 is mixed to an absorber. The hydrophobic zeolite C may be mixed with the absorbing polymer B into the crash pulp A as required to form the absorber, preferably, the zeolite is mixed together with the absorbing polymer B into the crash pulp A to provide a desired thickness, and its upper and lower parts are coated with the partitioning sheet D allowing the pass of the humor and pressurized to form a deodorizing sheet in the thin sheet form.

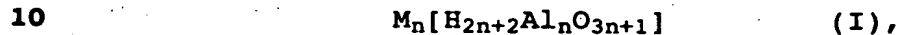
COPYRIGHT: (C)2001,JPO

This Page Blank (uspic,

Mechanically stable hydrogels

5 Specification

The present invention relates to ionically crosslinked hydrogels obtainable by addition of aluminates of the formula (I)



where

- 15 M is potassium or sodium, and
n is an integer from 1 to 10,

to an uncrosslinked or covalently crosslinked hydrogel, the post-addition pH being within the range from 3.0 to 9.5, a
20 process for their preparation and their use for absorbing aqueous fluids.

The field of art to which the invention relates is accordingly that of water-insoluble, crosslinked, carboxyl-containing
25 polymers which are capable, by swelling and forming hydrogels, of absorbing aqueous fluids and body fluids, for example urine or blood, while retaining the absorbed fluids under pressure.

30 The preparation and use of such hydrogel-forming polymers has been described in numerous patent specifications, such as EP-A-316 792, EP-A-400 283, EP-A-343 427, EP-A-205 674 and DE-A-4 418 818.

35 To prepare polymers which are hydrogels having a particularly high fluid absorption capacity, a high gel strength and also high absorption under pressure, it has been found to be necessary to subject the polymer particles to a subsequent surface treatment.

40 Preference is given to using substances which contain two or more groups capable of forming covalent bonds with the carboxyl groups of the hydrophilic polymers (EP-A-0 349 240).

45 Useful crosslinkers are polyglycidyl ethers, haloepoxy compounds, polyols, polyamines and polyisocyanates. Furthermore, DE-A-3 314 019, EP-A-0 317 106 and DE-A-3 737 196 mention

polyfunctional azidine compounds, alkyl di(tri)halides and
oleosoluble polyepoxy compounds.

5 According to DE-B-4 020 780, improved absorption under pressure
is achieved through surface-crosslinking treatment of a polymer
with 0.1 to 5% by weight of alkylene carbonate.

10 It is further known to surface-crosslink superabsorbent polymers
with polyvalent metal cations. For instance, EP-A-386 897,
US-A-5 684 106 and US-A-4 798 861 describe the use of aluminum
salts for surface crosslinking.

15 The use of polyvalent metal oxides for surface crosslinking is
described in JP-A-01 029 257, and US-A-5 399 591 teaches the use
of polyvalent metal cations in combination with organic
carbonates.

20 EP-A-372 981, JP-A-03 179 008, US-A-5 314 420 and US-A-4 690 971
describe the use of polyvalent metal ions in general for surface
crosslinking.

25 It is an object of the present invention to prepare novel
hydrogels possessing in particular improved mechanical stability
for the swollen gel particles. The hydrogels shall further have
improved properties with regard to gel strength and water
retention capacity.

30 We have found that this object is achieved by ionically
crosslinked hydrogels obtainable by addition of aluminates of the
formula (I)



35 where

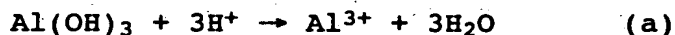
M is potassium or sodium, and
40 n is an integer from 1 to 10,

to an uncrosslinked or covalently crosslinked hydrogel, the
post-addition pH being within the range from 3.0 to 9.5.

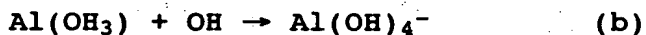
This Page Blank (uspto)

According to the invention, the ionic crosslinking by means of aluminate ions takes place homogeneously in the gel form of the polymeric hydrogels prior to drying to powders or granules.

- 5 These hydrogel structures are prepared by adding aluminates I, preferably $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, to polymeric aqueous gels (hydrogels) which contain carboxyl groups and/or alkali metal or ammonium carboxylate groups and which may be uncrosslinked or precrosslinked by covalent bonds.
- 10 $\text{Al}(\text{OH})_3$ dissolves as an amphoteric hydroxide not only in acid



- 15 to form aluminum salts (a), but also in bases



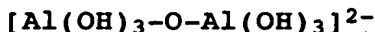
- with aluminate formation (b)
- 20



- The aluminate ion $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ is not stable as such and condenses readily with loss of water to form oxo compounds having a higher molecular weight. Instead of by condensation, the aluminate ion $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, as the isolation of sodium salts of the composition $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ shows, can also be stabilized by taking up 2 OH ions
- 25

- 30
- $$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 2 \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6].$$

- The first step in the condensation of the aluminate ion with loss of water is the dialuminate ion
- 35

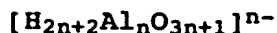


- which can be isolated in the form of the potassium salt
- 40



- for example.
- 45

Further condensation leads to polyaluminate ions of the general formula

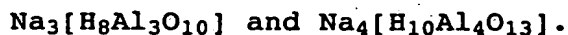


5

n = 3 trialuminate ions

n = 4 tetraaluminate ions

10 which are known in the form of their salts



- 15 Preference is given to using covalently crosslinked hydrogels obtained by polymerization of 90-99.99 mol% of a monounsaturated monomer containing carboxyl groups and/or alkali metal or ammonium carboxylate groups and 0.01-10 mol% of a crosslinker.
- 20 Suitable crosslinkers are in particular methylenebisacrylamide, methylene bismethacrylamide, esters of unsaturated mono- or polycarboxylic acids of polyols, such as diacrylate or triacrylate, e.g., butanediol acrylate, butanediol methacrylate, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate,
- 25 trimethylolpropane triacrylate and allyl compounds such as allyl(meth)acrylate, triallyl cyanurate, diallyl maleate, polyallyl esters, tetraallyloxyethane, triallylamine, tetraallylethylenediamine, allyl esters of phosphoric acid and also vinylphosphonic acid derivatives as described for example in
- 30 EP-A-0 343 427. However, particular preference is given to hydrogels prepared using polyallyl ethers as crosslinkers and by acidic homopolymerization of acrylic acid. Suitable crosslinkers are pentaerythritol triallyl ether, pentaerythritol tetraallyl ether, polyethylene glycol diallyl ether, monoethylene glycol
- 35 diallyl ether, glycerol diallyl ether, glycerol triallyl ether, polyallyl ethers based on sorbitol and also alkoxyated variants thereof.

- Monounsaturated monomers include for example vinylacetic acid and
- 40 preferably acrylic acid and methacrylic acid and also their alkali metal or ammonium salts, for example sodium acrylate, potassium acrylate and ammonium acrylate. Preference is given to ionically crosslinked hydrogel structures containing from 50 to 99.99% by weight of structural units derived from acrylic acid.

45

Such hydrogels are common knowledge and are prepared by commonly used processes.

The ionically crosslinked hydrogel structures of the invention are preferably obtained by free-radically polymerizing aqueous acrylic acid solutions by addition of olefinically polyunsaturated compounds, for example by addition of the abovementioned crosslinkers. The polymerization process provides aqueous hydrogels which are then adjusted to pH values within the range from 3.0 to 9.5, preferably from 4.0 to 7.5, by addition of aluminate ions as per the above description in conjunction with bases such as sodium hydroxide or potassium hydroxide. The bases can be added not only prior to the addition of the aluminate but also together with the aluminate. In the former case, the crosslinking of fully or partially neutralized gels takes place. It is similarly possible to polymerize partially neutralized aqueous acrylic acid solutions preferably in the presence of a crosslinker and then to crosslink with aluminates, if necessary with the addition of further base.

The amount of aluminates used is within the range from 0.05 to 80 mol%, preferably within the range from 0.05 to 30 mol%, of aluminum, based on the sum total of carboxyl groups and alkali metal or ammonium carboxylate groups, preferably based on the acid units to be neutralized in the hydrogel.

A particularly advantageous way to prepare the novel polymeric hydrogels is to use mixtures of sodium or potassium hydroxide solution with mono-, di-, tri- or tetraaluminates, or else of higher polyaluminates of the general formula (I)



where M is sodium or potassium and n is from 5 to 10, and also mixtures thereof.

The polymerization may be initiated with free-radical formers, for example organic or inorganic peroxides and also azo compounds. Examples are benzoyl peroxide, tert-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, $(NH_4)_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$, $H_2S_2O_8$, H_2O_2 or azobisisobutyronitrile. Redox systems are also very useful as polymerization initiators. The polymerization may finally also be initiated by means of high energy radiation.

This Page Blank (uspto)

When compounds of the general formula I are added to an uncrosslinked pre(co)polymer, this is generally accomplished prior to drying by homogeneous mixing, for example by kneading an aqueous polymer gel in a kneader. However, preference is given to
5 using covalently precrosslinked hydrogel structures, which are then used with compounds of the formula I preferably in the form of mixtures with bases, such as sodium hydroxide or potassium hydroxide, for neutralization to the desired pH.

10 Following production of the ionically crosslinked hydrogel, which may be carried out in suitable apparatus such as kneaders, extruders or after precomminution in customary mixing machines, for example plowshare or screw mixers, the gel particles are subjected to a drying process to remove the water, then ground
15 and classified to a desired particle size distribution spectrum.

The polymer particles prepared in this way are able to absorb a multiple of their own weight of aqueous fluids. Hydrogel
20 particles form which have special physical properties.

When hydrogel particles prepared in a similar manner by polymerization of unsaturated water-soluble acids in the presence of olefinically polyunsaturated compounds are subjected to
25 repeated mechanical stress, for example the action of strong shearing forces, the hydrogel network structure is irreversibly degraded through destruction of covalent bonds by the mechanical stress. The consequence is that the mechanical stability of the gel particles, i.e., the gel strength, drops off dramatically.

30 The hydrogel structures of the invention, which are crosslinked by an ionic mechanism as well as covalent crosslinking elements, do not exhibit this disadvantage, since the ionic crosslinking elements are capable of recombining.

35 The hydrogels of the invention are highly useful as absorbents for aqueous fluids, for formulating cosmetic preparations, as consolidators and/or binders of fibrous sheet materials containing reactive groups, and also as drilling fluids and
40 cement slurries in petroleum production.

Novel hydrogels based on acrylic acid in particular are useful as superabsorbent polymers (SAPs) for use in hygiene articles, for
45 example diapers, tampons or sanitary napkins. These hydrogels preferably contain from 50 to 99.99%, especially up to 98%, by weight of structural units derived from acrylic acid. Particular preference is given to hydrogels which are copolymers of acrylic

This Page Blank (uspic)

acid and doubly or more highly unsaturated compounds and which were prepared in aqueous solution.

Novel hydrogels based on carboxymethyl polysaccharides are likewise highly suitable for use as SAPs.

Since the compounds of the general formula I are soluble in aqueously alkaline systems, it is possible to obtain water-swellaible hydrogels according to the invention which have a more homogeneous network compared with prior art compounds. As a result, the hydrogels possess not only a high absorption capacity but also a high gel strength.

Postcrosslinking with compounds of the general formula I significantly improves already covalently precrosslinked polymers intended for use as SAPs with regard to their absorption under pressure performance and also especially the mechanical stability of the gel structures following mechanical stress owing to the recombability of the ionic crosslinking elements.

The improved mechanical property profile of the hydrogel structures of the invention compared with conventional, covalently crosslinked products can be demonstrated by measuring the gel recovery index.

Measurement of the gel recovery index:

The gel recovery index was measured by means of a Creep Meter, Model RE-3305 from Yamaden Co., Ltd. The instrument in question is a penetrometer with which investigations of structural and consistency changes can be carried out as a function of time or changing stress effects. At the heart of the instrument is a vertically displaceable measuring carriage comprising a force transducer and a plunger as probe. The force transducer measures the compressive or tensile forces which act from the sample on the probe as the carriage is displaced. Either the maximum penetration by the probe may be preset (to measure the force) or the maximum force absorption (to measure the penetration). To measure the gel recovery index, 0.2 g of SAP having a particle size range extending from 400 - 500 μm is introduced into 7 g of 0.9% strength by weight sodium chloride solution and the gel is maintained at room temperature for 3 h to achieve homogeneous swelling. 0.2 g of this gel is spread uniformly over the sample plate without mechanical stress being applied, using a spatula. The plunger is then moved down until it just touches the surface of the swollen SAP particles. From this starting position, the

This Page Blank (uspic)

plunger is then moved in and out of the gel for 20 cycles at a speed of 0.5 mm/s. The force absorption decreases from cycle to cycle, since the mechanical stress involved destroys part of the gel structure, reducing the modulus of elasticity of the gel. The depth to which the plunger penetrates is chosen so that the force absorption in the 20th cycle (50") amounts to 3% of the force absorption during the 1st cycle, and therefore has to be individually determined for each product by preliminary experiments. After the first 20 cycles, the gel is left on the sample plate at room temperature for 20 minutes. During this period, the gel has the opportunity to recover and to repair the network defects due to the mechanical stress. After expiration of this period, the test program is repeated (2nd series of cycles), the extent of plunger penetration remaining the same. Tables 1 and 2 illustrate the test method with data for the force absorption of gels having no repair effect and gels having a complete repair effect. The gel recovery index is calculated as follows:

$$\text{Gel recovery index} = 1 - [2 \cdot (A - C) / A]$$

A = force absorption during 1st cycle of 1st series of cycles

C = force absorption during 1st cycle of 2nd series of cycles

The following tables report the force absorption in relative units.

Table 1:

Measurement of gel recovery index of sample having repair effect (inventive example)

Cycle	Force absorption	
	1st series of cycles	2nd series of cycles
1	100	100
2	94.5	94.5
3	90	90
4	86	86
5	82	82
6	78.5	78.5
7	76	76
8	73	73
9	70.6	70.6
10	68	68
11	65.2	65.2

This Page Blank (uspto)

5	12	63	63
	13	60.6	60.6
	14	58.5	58.5
	15	56.5	56.5
	16	54.8	54.8
10	17	53.3	53.3
	18	52	52
	19	50.7	50.7
	20	50	50

Gel recovery index = $1 - [2 \cdot (100 - 100) / 100] = 1$

Table 2:

15 Measurement of gel recovery index of sample having no repair effect (prior art)

20	Cycle	Force absorption	Force absorption
		1st series of cycles	2nd series of cycles
25	1	100	49
	2	94.5	48.03
	3	90	47.09
30	4	86	46.18
	5	82	45.3
	6	78.5	44.45
35	7	76	43.63
	8	73	42.84
	9	70.6	42.08
40	10	68	41.35
	11	65.2	40.65
	12	63	39.98
45	13	60.6	39.34
	14	58.5	38.73
	15	56.5	38.15
50	16	54.8	37.6
	17	53.3	37.08
	18	52	36.59
55	19	50.7	36.13
	20	50	35.7

45 Gel recovery index = $1 - [2 \cdot (100 - 49) / 100] = -0.02$

Gels having a complete repair effect exhibit a gel recovery index of 1.0, while gels without repair effect exhibit a gel recovery index of <0.

5 Inventive Example 1

A 10 l capacity polyethylene vessel well insulated by foamed plastics material is charged with 3677.4 g of demineralized water, followed by 1300 g of acrylic acid metered in at a gradual rate. 10 g of pentaerythritol triallyl ether are then added as covalent crosslinker. At 4°C, the initiators, a redox system consisting of 2.2 g of 2,2'-azobisamidinopropane dihydrochloride, dissolved in 20 g of demineralized water, 4 g of potassium peroxodisulfate, dissolved in 150 g of demineralized water, and 0.4 g of ascorbic acid, dissolved in 20 g of demineralized water, are added in succession and stirred in. The reaction solution is then left to stand without stirring, the initiated polymerization, in the course of which the temperature peaks at about 89°C, producing a firm gel. This is then mechanically comminuted and simultaneously adjusted to pH 5.8 with an aqueous solution of 30% strength NaOH which contains 10% by weight of sodium aluminate (Riedel-de Haen), dried at 120°C and ground. The present product described has a GR index of 0.5.

25 Comparative example

Inventive Example 1 is repeated using only a 30% strength aqueous solution of NaOH to adjust the acidic gel to a pH of 5.8.

30 Inventive Example 2

Inventive Example 1 is repeated, except that the acidic gel is adjusted to pH 6.1 using 30% strength aqueous KOH containing 15% by weight of sodium aluminate in solution. The resulting product has a GR index of 0.7, is highly suitable for use in babies' diapers and is notable for excellent fluid retention.

40 Inventive Example 3

Under adiabatic conditions, a 1.5 l cylindrical wide-neck reaction flask is charged with 1287 g of 15°C demineralized water, and 225 g of acrylic acid and 128 g of tetraallyloxyethane are dissolved therein. Nitrogen is passed into the monomer solution at about 2 l/min for about 20 min to reduce the oxygen content. At an O₂ content of 1.5 ppm, 7.7 g of a 10% strength aqueous

This Page Blank (uspc),

solution of 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride are added, followed after further N₂ introduction and an O₂ content of 1.3 ppm by 2.6 g of a 1% strength H₂O₂ solution and, finally, at an O₂ content of 1.0 ppm by 6.4 g of a 0.1% strength ascorbic acid solution. Polymerization, in the course of which the temperature peaks at about 65°C, produces a firm gel, which is then mechanically comminuted. 400 g of the comminuted ...

The product obtained is essentially characterized by the following physical data, all measured in 0.9% NaCl: extractables (16 h value) 7.7%, absorption under pressure (20 g/cm²) = 23.8 g/g, GR index = 0.3.

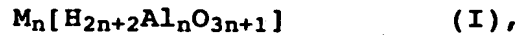
Table 3

Example	Extractables 16 h value (%)	Absorption under pressure (20 g/cm ²) (g/g)	Gel recovery index
Comparative	10.2	9.4	0
Inventive 1	7.5	25.2	0.5
Inventive 2	7.1	32.9	0.7
Inventive 3	7.7	23.8	0.3

All values measured in 0.9% strength NaCl

We claim:

- 5 1. Ionically crosslinked hydrogels obtainable by addition of aluminates of the formula (I)



10 where

M is potassium or sodium, and

15 n is an integer from 1 to 10,

to an uncrosslinked or covalently crosslinked hydrogel, the post-addition pH being within the range from 3.0 to 9.5.

- 20 2. Ionically crosslinked hydrogels as claimed in claim 1, wherefor the hydrogel used bears carboxyl groups and/or alkali metal or ammonium carboxylate groups.
- 25 3. Ionically crosslinked hydrogels as claimed in claim 1 or 2, containing from 50 to 99.99% by weight of structural units derived from acrylic acid.
- 30 4. Ionically crosslinked hydrogels as claimed in any of claims 1 to 3, wherefor the hydrogel used was prepared by free-radical copolymerization.
- 35 5. Ionically crosslinked hydrogels as claimed in one or more of claims 1 to 4, prepared by addition of compounds of the formula (I) where n is an integer from 2 to 4.
- 40 6. Ionically crosslinked hydrogels as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherefor the pH during the addition of compounds of the formula (I) is adjusted to 4.0 - 7.5.
- 45 7. Ionically crosslinked hydrogels as claimed in one or more of claims 1 to 6, wherefor the amount of aluminates is within the range from 0.05 to 80 mol% of Al based on the acid units to be neutralized in the hydrogel.

8. Ionically crosslinked hydrogels as claimed in one or more of claims 1 to 7, wherefor a covalently crosslinked hydrogel is used.

5 9. Ionically crosslinked hydrogels as claimed in one or more of claims 1 to 8, wherefor the hydrogel used was prepared by copolymerization of acrylic acid with doubly or more highly unsaturated compounds in aqueous solution.

10 10. A process for preparing ionically crosslinked hydrogels as claimed in any of claims 1 to 9, which comprises reacting an uncrosslinked or covalently crosslinked hydrogel with aluminates I in such a way that a pH of from 3.0 to 9.5 is
15 obtained.

20

25

30

35

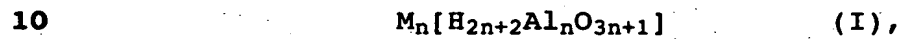
40

45

Mechanically stable hydrogels

5 Abstract

Disclosed are ionically crosslinked hydrogels characterized by the addition of compounds of the formula (I)



where

15 M is potassium or sodium, and

n is an integer from 1 to 10,

for crosslinking, the pH being within the range from 3.0 to 9.5.

20

25

30

35

40

45

www.ck12.org